



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96110966.1

[43]公开日 1997年7月23日

[11]公开号 CN 1154976A

[22]申请日 96.6.20

[30]优先权

[32]95.6.21 [33]US[31]60 / 000391

[71]申请人 FMC有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 B·陈 M·拉文
C·A·坦尼森[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于制造防虫电缆的含氟氯菊酯的聚合物组合物

[57]摘要

本发明描述在塑料或聚合物组合物的配方中使用少量的氟氯菊酯从而提供防止昆虫侵袭的组合物。可以把氟氯菊酯作为母料中的一种成分引入，该母料可用来制做PVC电缆外皮。

权 利 要 求 书

1. 一种防虫聚合物组合物，其特征为，足够杀虫剂量的氟氯菊酯和一种从下组中选择的聚合物：聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，和聚氯乙烯。
2. 权利要求1的组合物，其特征为，一种或几种从下组选出的添加剂：磷酸三烷基酯，异丙烷基化磷酸苯基酯，邻苯二甲酸二辛酯、三氧化二锑、碳酸钙、硫酸三价铅和硬脂酸钙。
3. 权利要求1的组合物，其特征为，氟氯菊酯的浓度为10 至 10000ppm。
4. 权利要求1的组合物，其特征为，氟氯菊酯的浓度为25 至 100ppm。
5. 用于制备防虫聚合物组合物的一种聚合物母料，其特征为，足够杀虫量的氟氯菊酯和聚乙烯蜡均聚物，后者的平均分子量范围在1000和4000之间。
6. 权利要求5的母料，其特征为，氟氯菊酯的浓度为0. 05 至 20wt%。
7. 权利要求5的母料，其特征为，氟氯菊酯的浓度在0.1和5.0 wt%之间。
8. 一种防虫PVC电缆外皮，其特征为，足够杀虫剂量的氟氯菊酯、PVC树脂和一种或几种从下组中选出的添加剂：磷酸三烷基酯、异丙烷基化的磷酸苯基酯、邻苯二甲酸二辛酯、三氧化二锑、碳酸钙、硫酸三价铅和硬脂酸钙。

9. 权利要求8的电缆外皮，其特征为，氯氯菊酯的浓度在10至10000ppm之间。

10. 权利要求8的电缆外皮，其特征为，氯氯菊酯的浓度在25至100ppm之间。

说 明 书

用于制造防虫电缆的含 氟氯菊酯的聚合物组合物

本发明涉及聚合物组合物，该组合物对于制造防害虫侵袭的成形塑料制品是有用的。更具体地说，本发明涉及其内加有足够剂量的氟氯菊酯杀虫剂的聚合物组合物，该杀虫剂为电缆提供保护以防止虫害。

把杀虫剂加入到塑料或聚合物材料中，例如聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)，和共聚物中，例如乙烯/乙酸乙烯酯是众所周知的。例如狗用杀蚤颈圈和畜用耳箍，由于从塑料中释放出杀虫剂而防害虫从而保护了动物(美国专利US-5437869)。

在另一个含杀虫剂塑料的应用中，把拟除虫菊酯杀虫剂加入到绝缘导线的PVC电缆外皮中(英国专利GB1538222)。这里，电缆本身是要保护的结构，因为它容易受到地下白蚁的侵袭。英国专利申请公开第GB2276171A号中描述了用于制造防白蚁电缆外皮的一种母料。含有氟氯菊酯分散在乙烯/乙酸乙烯酯共聚物中的母料，与一种基材聚合物——聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或聚氯乙烯——相掺混。据报导在掺混料中低浓度的氟氯菊酯即能防止白蚁的侵袭。

另一种拟除虫菊酯——溴氟菊酯也报导以低浓度的溴氟菊酯保护电缆。由于氟氯菊酯的热稳定性，含溴氟菊酯塑料可以在高

达200°C的温度硫化、挤出或注射(澳大利亚专利申请第62173/90号)。

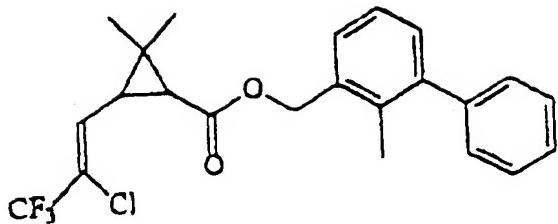
还报导了一种协同的拟除虫菊酯母料，其中，拟除虫菊酯和胡椒基丁醚加入低密度聚乙烯颗粒中(英国专利GB1568936)。这种母料含有大约6%的有效组分，用于制做防昆虫穿过的薄膜。

根据本发明，已经发现了在某些聚合物组合物中，非常低浓度的氟氯菊酯杀虫剂能有效地保护PVC电缆外皮不受白蚁的侵袭。

本发明描述在某些塑料或聚合物组合物配方中使用氟氯菊酯，用于制备PVC电缆外皮以便提供防昆虫侵袭的组合物。氟氯菊酯是作为母料成分被引入的。该母料可以直接用于制备最终的组合物。该最终组合物适于用来压制和模塑成形如下文中所示的PVC电缆管的制造。

本发明的母料是通过氟氯菊酯与聚乙烯(PE)蜡相混合而制备的。PE蜡是一种低分子量的聚乙烯均聚物，其分子量在1000 和约4000之间，优选在2000和约3000之间(Allied Signal Inc., Morristown, NJ, USA有售)。优选的PE蜡可从Allied Signal, Inc公司买到，商品名A-C 6A。

氟氯菊酯在美国专利US 4328505中有描述。可以从FMC Co., Philadelphia, PA, USA购买到，氟氯菊酯的特征为：有非常高的杀虫效力、良好的稳定性和触模比较安全(Farm Chemi Cal Handbook'95, Meiter Publishing Co. Willoughby, OH)。氟氯菊酯具有如下的结构式：



氟氯菊酯对人类的毒性比较低，特别是对于防虫害的必须剂量而言，对于使用它作为塑料中的杀虫剂有显著的好处。

在本发明的母料中氟氯菊酯的浓度范围从大约0.05至20wt%。已经发现，由于氟氯菊酯的热稳定性，一般它的闪点低于聚乙烯挤出温度，当它加入到PE蜡中时闪点增高。工业级的氟氯菊酯的闪点为165°C；然而作为20wt%的PE蜡中的成分则其闪点为213°C。以20wt%氟氯菊酯的PE蜡制备的一种母料其熔点为大约110-125°C。在一个制备PVC电缆外皮的优选实施例中，母料是通过把约0.1至5wt%的氟氯菊酯混入聚乙烯蜡中获得的。这种氟氯菊酯/PE蜡能够容易地磨成粉以便于加工。另一种可供选择的方案是可以通过把氟氯菊酯与一种添加剂，例如下文所述的Reofos，混合而制备成母料。

对于PVC电缆外皮，把氟氯菊酯/PE蜡加入到PVC树脂中从而得到每100份树脂1至20份母料(1至20phr)。这种混合物或予混料适于在从约110至约150 °C的温度范围内受热压剪切以便能形成模塑片材用于制PVC电缆。在PVC 电缆中氟氯菊酯的浓度范围可以从10

至10000ppm。在一个优选的实施例中，把含有大约0.1wt% 氯氯菊酯的PE蜡加入到树脂中，得到约5至20母料phi的一种混合物。加有如下所述的各种添加剂的这种混合物含氯氯菊酯的浓度为大约25至100ppm。氯氯菊酯浓度低至大约25ppm仍非常有效地防止白蚁的侵袭。

除了氯氯菊酯之外，在本发明的聚合物组合物中也可以包括在该领域中经常使用的一种或多种添加剂，例如增塑剂类，诸如磷酸三芳基酯和邻苯二甲酸二辛酸；填料类，诸如碳酸钙和聚乙烯蜡；阻燃剂，诸如PB370(溴化磷酸酯)和三氧化二锑；或热稳定剂，诸如三价硫酸铅。

实施例

对于PVC管，制备下列的试样。由这些试样制取模塑片用于活性测试。

试 样 (以100份PVC树脂的份数计)

| | M386 | M387 | M388 | M389 | M439 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| 聚氯乙烯(PVC树脂) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Reomol dop ¹ | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |

| | | | | | |
|-------------------------|----|----|----|----|----|
| Reofos ² 50+ | - | 5 | 10 | 20 | - |
| 0.1%氟氯菊酯母料 ³ | | | | | |
| Reofos 50 | 20 | 15 | 10 | - | - |
| 碳酸钙 | 40 | 40 | 40 | 40 | 35 |
| 三价硫酸铅 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 硬脂酸钙 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 三氧化二锑 | - | - | - | - | 5 |
| 环烷酸铜 | - | - | - | - | 6 |

¹Reomol dop=邻苯二甲酸二辛酯

²Reofos=异丙基化的磷酸苯基酯

³氟氯菊酯在Reofos 50中

进行一系列的测试以评价上述制备好的含氟氯菊酯聚氯乙烯塑料材料提供的防止白蚁(*Coptotermes curvignathus* Holmgren)侵袭的防护能力。这些测试在Bogor, West Java, Indonesia 的土壤中进行，在那里有这种白蚁并且确定已经存在了八年。为了比较起见，也制备了以环烷酸铜为有效成分的试样。

实验方法

在地面上制做一种63cm×63cm×10cm的混凝土厚块作为“试测单元”。在场地上中共有25个测试单元，按5行排列(每个单元的距

离为80cm)。每个测试单元的中心有一个10cm的孔，孔中插入一个PVC管，每种受测试的组合物放置在该孔的地面上。

在受测试的组合物周围放置上松木屑以吸引土层白蚁。然后把在PVC管中的孔盖紧。

在24周内每2周观察一次以验明：a)试样和松木饵上白蚁咬啮的证据；和b)测试组合物的防护能力，用下表的记分系统。

| 防护能力 | 得分 |
|------|-----|
| 未受损害 | 100 |
| 轻度损害 | 90 |
| 中度损害 | 40 |
| 重度损害 | 0 |

在观察期间，已经观察到土层白蚁*C. curvignathus* 在测试区域有非常强的攫食能力，咬啮在地面上的大多数木质纤维材料。在测试单元76%的松木饵上发现有白蚁洞。甚至在测试期间的第四周，在某些测试单元中的松木饵已经被*C. curvignathus*咬啮。白蚁传染的高峰是在第八周，在这个时期在测试单元中有48%的松木饵受侵袭。

结果

据观察，在第六个月的期间，试样M 386的80% 被土层白蚁*C. curvignathus*侵袭(平均保护能力为72)。可以认为试样M 386 非常容易受到白蚁的侵袭。在这个期间，试样M 387和M 388的40%受到轻微的侵袭(平均的防护能力为96)。在这六个月的测试期间所有的M 389和M 439试样都未受损害，尽管在同一测试单元中松木饵被*C. curvignathus*侵袭。

试样的平均防护能力列于下表中。

| 化合物 | 浓度 (ppm) | 试样 | 防护能力 |
|------|----------|------|------|
| 氯氯菊酯 | 0 | M386 | 72 |
| | 25 | M387 | 96 |
| | 50 | M388 | 96 |
| | 100 | M389 | 100 |
| 环烷酸铜 | 3000 | M439 | 100 |

5次重复测试的平均值

很明显，不脱离本发明在权利要求中规定的精神，是可以对本发明的配方和实施作出各种改进。